

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-114647

(P2001-114647A)

(43) 公開日 平成13年4月24日 (2001.4.24)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	ターミナル(参考)
A 6 1 K 7/02		A 6 1 K 7/02	P 4 C 0 8 3
7/021		7/021	4 J 0 3 5
C 0 8 G 77/388		C 0 8 G 77/388	

審査請求 有 請求項の数10 O L (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願2000-79322(P2000-79322)  
 (22) 出願日 平成12年3月16日 (2000.3.16)  
 (31) 優先権主張番号 43103/1999  
 (32) 優先日 平成11年10月6日 (1999.10.6)  
 (33) 優先権主張国 韓国 (K R)

(71) 出願人 591135303  
 株式会社太平洋  
 大韓民国ソウル特別市竜山区漢江路2街  
 181番地  
 (72) 発明者 ソン ドン ヒュク  
 大韓民国, キュンキード, ヨンギン-シ,  
 キフン-ウプ, ボラーリ 314-1, ビジ  
 ヨン-ハウス, 208  
 (74) 代理人 100077517  
 弁理士 石田 敬 (外4名)

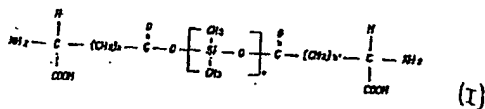
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規アミノ酸シリコンポリマー、その製造方法、このポリマーで表面処理された化粧品用粒子、及びこの粒子を含む化粧品

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 皮膚への接着性、耐久性等の向上したカラー化粧品組成物を提供。

【解決手段】 1式で表せる新規アミノ酸シリコンポリマーを無機着色顔料及び有機レーキ着色剤のような乾燥粒子の表面にコートした化粧品粒子を0.05~80質量%含むカラー化粧品組成物。



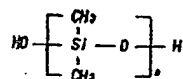
(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、k及びk'は独立に1又は2である)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 下式1

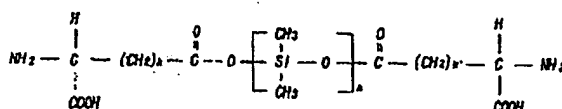
【化1】

【式1】



(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)で表されるジメチルポリシロキサノールの両端を下式2

【式5】

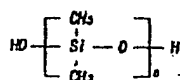


(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数であり、k及びk'は独立に1又は2である)で表されるアミノ酸シリコンポリマー。

【請求項2】 下式1

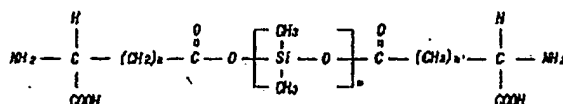
【化4】

【式1】



(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)で表され、20～20,000cpsの粘度を有するジメチルポリシ

【式5】



(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数であり、k及びk'は独立に1又は2である)で表されるアミノ酸シリコンポリマーの製造方法。

【請求項3】 前記触媒が、硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、錫、亜鉛、チタン、有機チタン、有機錫、酸化亜鉛、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムからなる群より選ばれる、請求項2記載の方法。

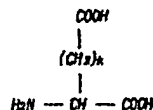
【請求項4】 前記有機溶剤が、ベンゼン、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンからなる群より選ばれる、請求項2記載の方法。

【請求項5】 下式6

【化7】

【化2】

【式2】



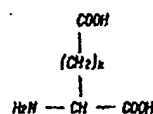
(上式中、kは1又は2である)で表される酸性アミノ酸でエステル化することにより製造される、下式5

【化3】

ロキサノールを、触媒の存在下において有機溶剤中で下式2

【化5】

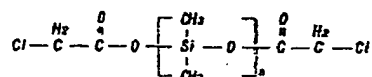
【式2】



(上式中、kは1又は2である)で表される少なくとも1種のアミノ酸でエステル化することからなる、下式5

【化6】

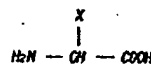
【式6】



(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)で表されるジメチルポリシロキサンジクロアセテートの両端における塩素を下式7

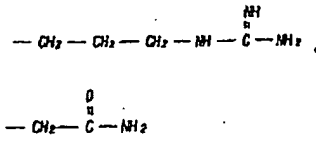
【化8】

【式7】

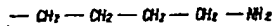


(上式中、Xは

【化9】



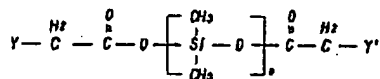
又は



である)で表される塩基性アミノ酸のアミノ基で置換することにより製造される、下式11

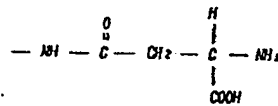
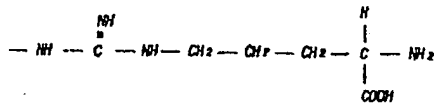
【化10】

【式11】

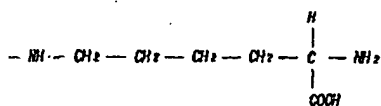


(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、Y及びY'は独立に下式

【化11】



又は

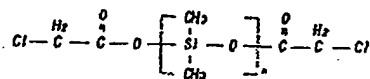


で表される基である)で表されるアミノ酸シリコンポリマー。

【請求項6】 下式6

【化12】

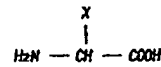
【式6】



(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数である)で表されるジメチルポリシロキサノールジクロロアセートを弱塩基性触媒の存在下において下式7

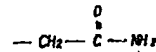
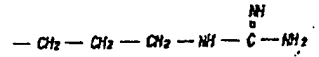
【化13】

【式7】

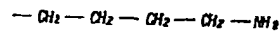


(上式中、Xは

【化14】



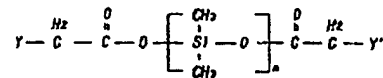
又は



である)で表される少なくとも1種の塩基性アミノ酸と反応させることからなる下式11

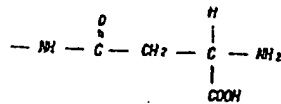
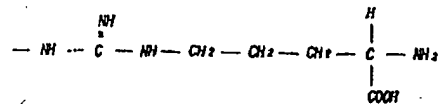
【化15】

【式11】

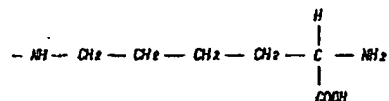


(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、Y及びY'は独立に下式

【化16】



又は

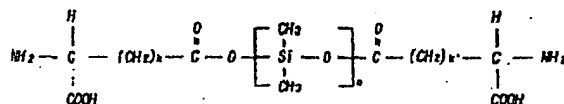


で表される基である)で表されるアミノ酸シリコンポリマーの製造方法。

【請求項7】 前記弱塩基性触媒が、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム及び炭酸カリウムからなる群より選ばれる、請求項6記載の方法。

【請求項8】 下式5

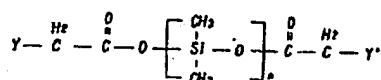
【式5】



(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、k及びk'は独立に1又は2である)又は下式11

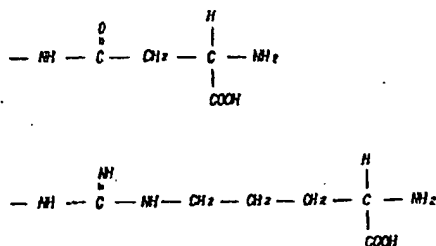
【化18】

【式11】

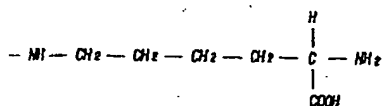


(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、Y及びY'は独立に

【化19】



又は



である)で表されるアミノ酸シリコンポリマーにより表面処理された化粧品用粒子。

【請求項9】 前記アミノ酸シリコンポリマーが顔料に対して0.1~10質量%添加されている、請求項8記載の化粧品用粒子。

【請求項10】 請求項8又は9記載の化粧品用粒子を、総質量を基準として0.05~80質量%含むカラー化粧品組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、皮膚のケラチン層への接着性に優れた新規アミノ酸シリコンポリマー、このアミノ酸シリコンポリマーの製造方法、このアミノ酸シリコンポリマーにより表面処理された化粧品用粒子、及びこの化粧品用粒子を含むカラー化粧品組成物に関する。

【0002】

【化17】

【従来の技術】カラー化粧品は通常、しみ、そばかすのような皮膚の欠点を隠すために用いられており、生き生きとしたかつ色白な肌色を有している。この欠点を隠しかつ望ましい色にするため、顔に厚く化粧品を塗る傾向にある。そのような場合、厚い化粧層は皮膚の細孔をふさぎ、そのため皮膚にトラブルを起こすことになる。従って、望ましいカラー化粧品はとて薄く顔に塗布することができ、皮膚にトラブルを起こすことなく優れた化粧品効果を与えと考えられる。すなわち、そのような優れたカラー化粧品は皮膚の欠点を隠しかつ色白にする。

【0003】従来、カラー化粧品に用いられている化粧品粒子の例は、増量材顔料、例えばタルク、セリサイト、マイカ及びカオリン、無機着色顔料、例えば二酸化チタン、酸化亜鉛、プルシアンブルー、ディーアブルー及び酸化鉄、並びにナイロン、ポリエチレン、セルロースもしくは有機タールをベースとする顔料を含む。しかし、これらの化粧品粒子は皮膚への接着性が低いため皮膚から剥がれ、耐水性が低いため水もしくは汗により容易に剥がれる。この化粧品粒子は耐油性も低く、汗によって凝集し、厚い化粧品層を形成し、それによって皮膚の細孔を塞ぎ、皮膚呼吸を損なうことになる。

【0004】従来の化粧品粒子のこのような欠点、すなわち皮膚への接着性、耐久性、耐水性及び耐油性が低いことを改良するため、湿潤剤、例えばグリセリン、ソルビトール、プロピレングリコール及び1,3-ブチレングリコール、並びに油成分、例えば液体パラフィン、ツバキ油、オリーブ油、マツヨイグサ油、ヒマシ油、オクチルドデカノール及びオクチルパルミテートが通常添加される。しかし、過剰の湿潤剤及び油成分はカラー化粧品をオイル状もしくはグリース状にし、一方これらを欠くと、化粧品粒子は皮膚から剥がれ、ダストを生ずることになる。

【0005】従って、上記問題点を解決するため、この粒子は適当な方法で表面処理されている。すなわち、この粒子は湿潤剤(moisturizing agent)もしくは油成分でコートされ、又は脂肪酸、脂肪酸の金属石鹸、フッ化物、シリコン、アミノ酸等により処理されている。しかしこれらの粒子を表面処理する方法には以下のような欠点がある。

【0006】(1) 湿潤剤で粒子をコートする方法においては、形成される化粧品粒子は水分含量が高められるが、耐水性が低いため水もしくは汗によって容易に剥が

れる。従って、この方法は夏用の化粧品には適さない。

【0007】(2) 油成分もしくは脂肪酸で粒子をコートする方法においては、形成される化粧品粒子は耐水性が高められ、これによって親水性が高くなるが、耐油性が低い増粘しやすく、汗の油成分により粒子が凝集する。このような粒子を皮膚に塗布すると厚い化粧層を形成し、皮膚の細孔を塞ぎ、皮膚呼吸を阻害し、化粧品の耐久性を損ない、長時間経過後に化粧品粉末を皮膚から剥がし、凝集させることになる。

【0008】(3) フッ化物で粒子を処理する方法においては、形成される化粧品粒子は耐水性及び耐油性が優れている。しかし、そのような化粧品粒子は粒子-皮膚接着性及び粒子-粒子接着性が劣っている。従って、この化粧品粒子を顔に塗布すると、皮膚から剥がれ、ダストを生ずることになる。

【0009】(4) シリコンで粒子を表面処理する方法においては、形成される化粧品粒子は耐水性、分散性及び使用性に優れているが、皮膚を構成する生体成分への親和性が低く、そのため異質化を引き起こす。さらに、化粧品層は皮膚から剥がれやすく、顔料粒子は容易に凝集する。

【0010】(5) 欧州特許第139481号に開示されているような、リシンもしくはグルタミン酸のようなアミノ酸の誘導体の水分散液で粒子を表面処理する方法においては、形成される化粧品粒子は皮膚への親和性が高く、従って接着性が優れているが、耐水性が低いため水によって容易に剥がれる。

【0011】上記のように、カラー化粧品の顔料に皮膚への親和性を与えるために、従来はアミノ酸及びその誘導体を用いられてきた。このアミノ酸の例は、L-リシン（すなわち塩基性アミノ酸）及びグルタミン酸（すなわち酸性アミノ酸）のN-アセチル化誘導体を含む。このようなアミノ酸で処理された顔料は他の顔料よりも皮膚への接着性が優れているが、水によって容易に剥がれる。従って、このアミノ酸で処理された顔料は、優れた耐久性が要求されるカラー化粧品と大量に混合することが困難である。

【0012】一方、無機顔料を、フッ化物成分としてのペルフルオロアルキルホスフェートとアミノ酸成分としてのラウロイルリシンとの混合物で処理する場合がある。この複合顔料は皮膚への接着の低下を向上させるが、多量のコーティングを必要とし、これは顔料の5%を超える2種の加工剤の含有量を高める。そのような加工剤を多量にコートすると、コーティングが不均質になり、化粧品の効果を損ない、かなり硬い圧縮成形組成物になる。従って、パウダーバフもしくはチップのような化粧道具によってこの化粧品粒子の使用量を制御することが困難になる。

【0013】また、欧州特許第725056号には、フッ化物成分としてのフッ化物基及びアミノ酸より化学的に合成

されたフルオロアルキルオキシカルボニルリシンの製造方法、及び無機顔料を表面処理する方法が開示されている。

【0014】フッ化物を用いる複合表面処理法及び新規表面処理剤を用いる無機顔料表面処理法は、フッ化物を用いる表面処理法の欠点、すなわち皮膚への親和性の低下をかなり向上させる。しかし、この方法は使用性が要求される化粧品には適用できない。それは、顔料処理剤としてのフッ化物誘導体は潤滑性において優れていないからである。さらに、この方法により製造される化粧品は、融点が200℃よりも高い処理剤を含む固体であり、室温において優れた潤滑性を有するシリコンにより表面処理された液体状態の化粧品よりも使用性が劣っている。

【0015】皮膚の最外層を構成するセラチン層はカラー化粧品粒子と直接接触する層である。セラチン層はわずかに酸性であり、負に帯電していることが知られている。しかし、従来より化粧品粒子に用いられている無機増量剤顔料、例えばタルク、マイカ、セリサイト及びカオリン、並びにシリコン、フッ化物及び金属石鹸で表面処理した顔料は負に帯電しており又は表面が帯電しておらず、従って電気的に皮膚に接着することは困難である。また、これらのカラー化粧品の接着は主に鉱油、脂肪酸エステル及びジメチルポリシロキサンのような結合油の流動性及び粘度に依存している。この結合油は化粧をした後に皮膚に吸着され、時間の経過後に結合性が低下する。従って、化粧品粒子は凝集し、皮膚から剥がれることになる。従って、結合油による顔料の接着は、静電結合を欠いているため皮膚への化粧品の親和性を低下させることになり、表面処理剤の作用を損なうことになる。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】このような状況において、本発明者は改良されたカラー化粧品粒子の製造方法の開発を研究した。従って、本発明は、優れた使用性及び耐水性のようなシリコンの利点を与え、かつ静電気によって負に帯電した皮膚に接着することができるように正に帯電した新規表面処理剤としてのアミノ酸シリコンポリマーを提供すること、さらにそのようなアミノ酸シリコンポリマーにより表面処理された化粧品粒子を提供することに関する。

【0017】

【課題を解決するための手段】従って、本発明の目的は、有機合成法において両端にシラノール基を含むシリコンポリマーをアミノ酸と反応させることによる、両端がアミノ酸で置換された新規アミノ酸シリコンポリマーの製造方法を提供することである。

【0018】本発明の他の目的は、増量剤顔料、白色顔料、無機着色顔料及び有機レーキ着色剤のような乾燥粒子の表面に少量のアミノ酸シリコンポリマーをコート

することによる、皮膚への親和性の高い表面処理された粒子の製造方法を提供することである。

【0019】本発明のさらに他の目的は、アミノ酸シリコンポリマーにより表面処理された化粧品粒子を添加することにより、皮膚への高い親和性並びに優れた耐水性及び展延性を有するカラー化粧品組成物を提供することである。

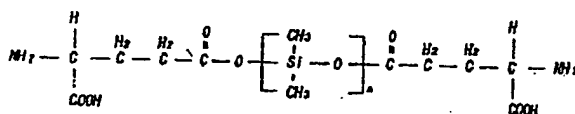
【0020】

【発明の実施の形態】本発明は、皮膚のケラチン層への接着性に優れた新規アミノ酸シリコンポリマー、このアミノ酸シリコンポリマーの製造方法、このアミノ酸シリコンポリマーにより表面処理された化粧品粒子、及びこの化粧品粒子を含むカラー化粧品組成物に関する。

【0021】本発明は、天然に存在するアミノ酸もしくはその混合物の1種を反応性シリコンポリマーもしくはその誘導体の両端に化学的に結合させることにより製造され、それによってアミノ酸の物性とシリコンの物性の両方を1つの物質中に有する、表面処理剤としての新規アミノ酸シリコンポリマーを提供することに関する。

【0022】この新規アミノ酸シリコンポリマーは以下の2つの製造方法によって製造することができる。この新規アミノ酸シリコンポリマーの第一の製造方法は、触媒の存在下において有機溶剤中で20cps～20,000cpsの粘度を有するジメチルポリシロキサノール及び残基中にカルボキシル基を含む酸性アミノ酸の1種もしくはその少なくとも2種を加熱し、それによってジメチルポリシロキサノールの両端におけるヒドロキシ基と酸性

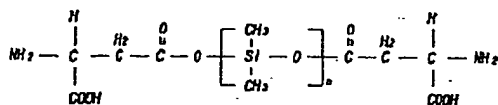
【式3】



(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)

【化23】

【式4】

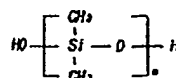


アミノ酸のカルボキシル基の間でエステル化を起こすことを含む。

【0023】式1に示すように、シメチルポリシロキサノールは両端にシラノールを有する反応性シリコンポリマーである。

【化20】

【式1】

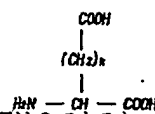


(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)

【0024】第一の製造方法において用いるアミノ酸の例は、下式2で表されるカルボキシル基を有する酸性アミノ酸を含み、好ましくはグルタミン酸及びアスパラギン酸である。

【化21】

【式2】



(上式中、kは1又は2である)

【0025】第一の製造方法において、1種のアミノ酸、すなわちグルタミン酸(式2においてk=1の場合)又はアスパラギン酸(式2においてk=2の場合)をジメチルポリシロキサノールでエステル化することによって式3又は4を有する化合物を製造する。

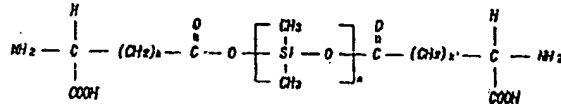
【化22】

(上式中、重合度を表すnは1～1000の整数である)

【0026】一方、式2で表されるカルボキシル基(—COOH)を有する1種のアミノ酸又はその混合物をジメチルポリシロキサノールと反応させることにより製造されるアミノ酸シリコンポリマーは下式5で表される。

【化24】

[式5]



(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数であり、k及びk'は独立に1又は2である)

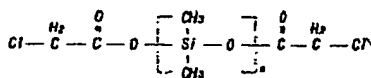
【0027】有機溶剤の例は、ベンゼン、トルエン、キシレン、1,4-ジオキサン、クロロホルム及び1,2-ジクロロエタンを含む。これらの有機溶剤の沸点は70℃よりも高く、ヒドロキシ基を含んでいない。触媒の例は、エステル化に通常用いられている触媒、例えば硫酸、パラトルエンスルホン酸、メタンスルホン酸、錫、亜鉛、チタン、有機チタン、有機錫、酸化亜鉛、酸化マグネシウム及び酸化カルシウムを含む。この触媒の濃度は好ましくは0.05~0.5%である。

【0028】新規アミノ酸シリコンポリマーの第二の製造方法は、(a) 酸性触媒の存在下において有機溶剤中で式1を有するジメチルポリシロキサンノールのヒドロキシ基を2当量のクロロ酢酸と反応させて式6で表されるジメチルポリシロキサンジクロロアセテートを形成すること、(b) この式6のジメチルポリシロキサンジクロロアセテートの塩素原子を式7で表される塩基性アミノ酸、例えばアルギニン、アスパラギンもしくはリシンのアミノ基で置換すること、の工程を含む。

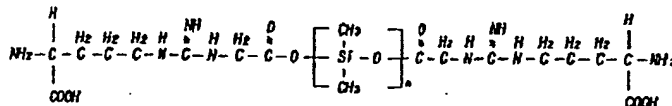
【0029】

[化25]

[式6]



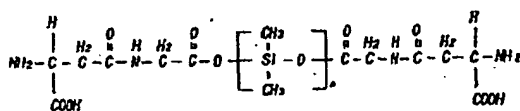
[式8]



(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数である)

[化29]

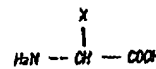
[式9]



(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数である)

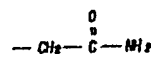
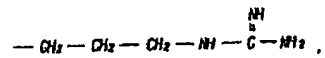
[化26]

[式7]

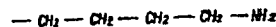


(上式中、Xは

[化27]



又は



である)

【0030】この第二の製造方法において、アルギニン、アスパラギン及びリシンを含む塩基性アミノ酸の1種をジメチルポリシロキサンジクロロアセテートと反応させると、下式8、9又は10の化合物が製造される。

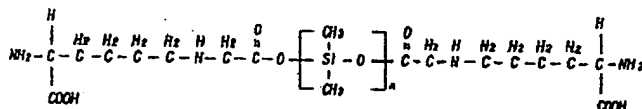
[化28]

(上式中、重合度を表すnは1~1000の整数である)

[化30]



[式10]

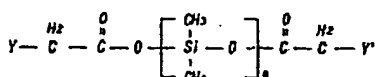


(上式中、重合度を表す $n$ は1~1000の整数である)

【0031】一方、式7を有する塩基性アミノ酸の1種又はその混合物をジメチルポリシロキサンジクロアセテートと反応させることにより製造されるアミノ酸シリコーンポリマーは下式11で表される。

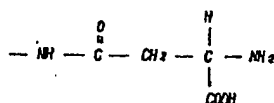
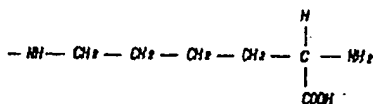
【化3 1】

[式11]

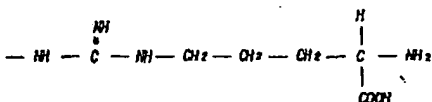


(上式中、重合度を表す  $n$  は 1~1000 の整数であり、 $Y$  及び  $Y'$  は独立に

【化32】



又は



である)

【0032】酸性触媒の例は、硫酸、塩酸、硝酸、リン酸、ラトルエンスルホン酸、及びメタンスルホン酸を含む。有機溶剤の例は、極性溶剤、例えばメタノール、エタノール、アロパノール、イソアロパノール、ブタノール及びアセトンを含む。弱塩基性触媒の例は、炭酸ナトリウム、炭酸水素ナトリウム、及び炭酸カリウムを含む。この弱塩基性触媒の添加量は5～100 質量%である。

【0033】本発明において製造されるアミノ酸シリコーンポリマーを用いる化粧品粒子の表面処理方法の例は、湿潤法及び乾燥法を含み、これらは製造方法の使用性及び便宜性によって異なる。

【0034】湿潤法においては、化粧品粒子、例えばタルク、セリサイト、マイカ、カオリン、窒化珪素、二酸化チタン、及び酸化亜鉛をpH3.5～5.5の酸性溶液に

分散させる。ここで用いられる酸の例は、塩酸、硫酸、硝酸、リン酸、酢酸、及び乳酸を含む。この酸溶液は、酢酸もしくはリン酸の緩衝液によって所望の pH を有するように調整することができる。

【0035】アミノ酸シリコンポリマー及びHLB値が8～18である界面活性剤を有機溶剤に完全に溶解することにより製造した溶液を、300rpm以上で激しく攪拌している顔料分散溶液に加える。次いでこの混合物を攪拌し、冷却する。この混合溶液の粘度が低下し始めたら、真空炉過によってこの分散溶液から水及び溶剤を除去し、120℃の熱風により24時間で乾燥させ、アミノ酸シリコンポリマーで表面処理した粒子を製造する。

【0036】HLB値が8〜18である界面活性剤は、PEG-40ステアレート、PEG-100 ステアレート、オクチルドデス-16、PEG-20水素化ヒマシ油、PEG-60水素化ヒマシ油、PEG-8 ジラウレート、ポリソルベート20、ポリソルベート60、及びポリソルベート80を含む。この界面活性剤は好ましくは、アミノ酸シリコンポリマー-100 質量%に対して0.1〜50質量%の量で加えられる。

【0037】乾燥法においては、拘束攪拌器により粒子を激しく攪拌しながらアミノ酸シリコンポリマー、又はアミノ酸シリコンポリマーと沸点が70℃以下であるアルコールをベースとする有機溶剤もしくは揮発性シリコンの混合溶液をスプレー法で加える。この混合物を乾燥させて表面処理した粒子を製造する。

【0038】こうして表面処理された粒子は関連するシリコン処理された粒子の利点、例えば高い耐水性、潤滑能及び展延性を有し、かつシリコン処理された粒子の欠点、例えば乾燥及びダスト形成を克服し、皮膚への高い接着性を与える。この皮膚への接着性の向上はカチオンアミノ酸シリコンポリマーを用いる粒子表面処理より得られる。

【0039】本発明のカラー化粧品組成物は、上記方法により製造されたアミノ酸シリコンポリマーで表面処理された粒子を含む。上記表面処理された粒子の添加量は組成によって決定され、好ましくは化粧品組成物100質量%を基準として0.05～80質量%である。本発明のカラー化粧品組成物の組成については特に制限はないが、その例は2成分ケーキ(twin cake)、クリームファンデーション、メーキャップベース、口紅、アイシャドウ、ほお紅、及びコンパクトを含む。

【0040】各組成の化粧品組成物は、アミノ酸シリコーンポリマーで表面処理された化粧品粒子以外の他の成分を含んでもよい。その他の成分は、その組成及び使用目的に応じて当業者により選択される。以下に実施

例を参照して本発明を詳細に説明する。しかし、本発明はこの実施例に制限されるものではない。

【0041】

【実施例】実施例1：アミノ酸シリコーンポリマーの製造

(1) 800gのトルエン、100gのジメチルポリシロキサンオール（平均分子量1000g/mol、重合度(n)=13、粘度=30cps）及び29.4gのL-グルタミン酸を、Dean Starkトラップ、温度計及び凝縮チューブを備えた三口フラスコに入れた。

(2) 上記工程(1)で得られた材料に0.5gの95%硫酸を加えた。この混合物を攪拌しながら還流させた。

【0042】(3) 120℃の反応温度においてDean Starkトラップ上に水滴が形成し始めるため、5時間後に理論量の水を除去した。

(4) 水槽中で反応体溶液を30℃に冷却した。次いで300gの炭酸ナトリウムを加えて硫酸を中和し、この混合物を真空下で濾過した。

(5) 濾液を真空下で濃縮し、トルエンを除去した。その結果、室温において粘度が23,000cpsである無色無臭のグルタミン酸シリコーンポリマーが得られた。

【0043】実施例2～6：アミノ酸シリコーンポリマーの製造

実施例2～6におけるアミノ酸シリコーンポリマーは、表1に示すように、アミノ酸の種類及び添加量、並びにジメチルポリシロキサノールの重合度nを除き、実施例1と同様にして製造した。

【0044】

【表1】

実施例	ジメチルポリシロキサノール		アミノ酸	
	重合度(n)	添加量(g)	種類	添加量(g)
実施例2	20	100	L-グルタミン酸	18.5
実施例3	100	100	L-グルタミン酸	3.8
実施例4	13	100	L-アスパラギン	28.6
実施例5	20	100	L-アスパラギン	17.3
実施例6	100	100	L-アスパラギン	3.5

【0045】実施例1、2及び3のグルタミン酸シリコーンポリマーのIRスペクトルは、704(w)、797(s)、867(m)、1018(s)、1090(s)、1260(s)、1414(w)、1445(w)、2907(w)、2966(s)  $\text{cm}^{-1}$ であった。実施例4、5及び6のアスパラギン酸シリコーンポリマーのIRスペクトルは694(w)、792(s)、870(m)、1007(s)、1087(s)、1189(s)、1421(w)、1456(w)、2911(w)、2981(s)  $\text{cm}^{-1}$ であった。

【0046】実施例7：アミノ酸シリコーンポリマーの製造

(1) 800gのトルエン、100gのジメチルポリシロキサノール（平均分子量1000g/mol、重合度(n)=13、粘度=30cps）及び18.9gの酢酸を、Dean Starkトラップ、温度計及び凝縮チューブを備えた三口フラスコに入れた。

(2) 上記工程(1)で得られた材料に0.5gの95%硫酸を加えた。この混合物を攪拌しながら還流させた。

【0047】(3) 120℃の反応温度においてDean Starkトラップ上に水滴が形成し始めるため、3時間後に理論量の水を除去した。

(4) 水槽中で反応体溶液を30℃に冷却し、次いで300gの炭酸ナトリウムを加えて硫酸を中和し、この混合物を真空下で濾過した。

(5) 濾液を真空下で濃縮し、トルエンを除去した。その

結果、室温において粘度が18cpsである特有の臭気を有する液体のジメチルポリシロキサンジクロロアセテートが得られた。

【0048】(6) 100gのジメチルポリシロキサンジクロロアセテート、25.2gのL-リシン、200gの炭酸カリウム及び500gのエタノールを、温度計及び冷却チューブに接続した二口フラスコに入れた。

(7) この混合物を室温で攪拌しながら塩素イオンの定量分析によって反応度を決定した。

【0049】(8) 6時間後、真空下でエタノールを蒸発させ、200gの水及び200gの酢酸エチルを加え、混合物を水層と有機層に分離させた。

(9) 有機層を集め、真空下で蒸発させて、室温において粘度が18,000cpsである無色のリシンシリコーンポリマーを得た。

【0050】実施例8～15：アミノ酸シリコーンポリマーの製造

実施例8～15におけるアミノ酸シリコーンポリマーは、表2に示すように、アミノ酸の種類及び添加量、クロロ酢酸の量、並びにジメチルポリシロキサノールの重合度nを除き、実施例7と同様にして製造した。

【0051】

【表2】

実施例	ジメチルポリシロキサノール		クロロ酢酸	アミノ酸	
	重合度 (n)	添加量 (g)		種類	添加量 (g)
実施例 8	20	100	12.3	L-リシン	16.4
実施例 9	100	100	2.5	L-リシン	3.3
実施例 10	13	100	18.9	L-アルギニン	30.2
実施例 11	20	100	12.3	L-アルギニン	19.7
実施例 12	100	100	2.5	L-アルギニン	3.9
実施例 13	13	100	18.9	L-アスパラギン	27.7
実施例 14	20	100	12.3	L-アスパラギン	18
実施例 15	100	100	2.5	L-アスパラギン	3.6

【0052】実施例7、8及び9のリシンシリコンポリマーのIRスペクトルは、703(s)、799(s)、865(w)、1021(s)、1263(s)、1413(w)、2906(w)、2965(s)  $\text{cm}^{-1}$ であった。実施例10、11及び12のアルギニンシリコンポリマーのIRスペクトルは701(s)、791(s)、865(w)、1027(s)、1269(s)、1407(w)、2884(w)、2948(s)  $\text{cm}^{-1}$ であった。実施例13、14及び15のアスパラギンシリコンポリマーのIRスペクトルは699(s)、789(s)、871(w)、1017(s)、1259(s)、1411(s)、1524(w)、2901(w)、2971(s)  $\text{cm}^{-1}$ であった。

【0053】実施例16：アミノ酸シリコンポリマーによる粒子の表面処理方法

(1) 50gの3%塩酸溶液を400gの精製水に加えた。粒子として100gのタルクを加えた。次いでこの混合物を65℃の温度に保ちながら攪拌した。

(2) 実施例で製造した2.5gのグルタミン酸シリコンポリマー及び0.5gのPEG-40ステアレートと15gのイソプロピルアルコールを加えた。この混合物を60℃に加熱してグルタミン酸シリコンポリマー及びPEG-40ステアレートをイソプロピルアルコールに溶解させ、こうして表面処理剤を製造した。

【0054】(3) 工程(2)で製造した表面処理剤を工程(1)で得た水性粒子に徐々に加えた。この混合物を1時間攪拌し、1℃/min以上の冷却速度で30℃以下に冷却した。

(4) 工程(3)で得られた材料を12時間以上放置し、濾過し、100～120℃の熱風により6時間乾燥させた。その結果、グルタミン酸シリコンポリマーで表面処理された粒子が得られた。

【0055】実施例17：アミノ酸シリコンポリマーで表面処理された粒子

工程(2)においてグルタミン酸シリコンポリマー及び0.5gのPEG-40ステアレートの代わりに実施例7のリシンシリコンポリマー及び0.1gのPEG-20水素化ヒマシ油を用いることを除き、実施例16と同様にリシンシリコンポリマーで表面処理された粒子を製造した。

【0056】実施例18：アミノ酸シリコンポリマー

による粒子の表面処理

(1) 100gのマイカを粒子として高速ミキサーに加えた。

(2) 実施例1で製造した3gのグルタミン酸シリコンポリマーを3gの揮発性シリコンと混合した。この混合物を70℃で加熱し、完全に溶解させ、表面処理剤を製造した。

【0057】(3) 工程(1)の得られた材料を5000rpmの高速で攪拌しながら、工程(2)の表面処理剤を得られた材料に加え、5分間混合した。

(4) 6時間熱風乾燥することにより工程(3)の得られた材料から揮発性シリコンを除去した。その結果、グルタミン酸シリコンポリマーで表面処理された粒子が得られた。

【0058】実施例19：アミノ酸シリコンポリマーによる粒子の表面処理

実施例18の工程(2)において、グルタミン酸シリコンポリマーの代わりに実施例7で製造したリシンシリコンポリマーを用いることを除き、実施例18と同様にリシンシリコンポリマーで表面処理された粒子を製造した。

【0059】比較例1

この例は表面処理されていないタルクを用いた。

比較例2

(1) 100gのタルクを粒子として、400gの精製水に加えた。次いでこの混合物を、温度を65℃に維持しつつ攪拌した。

(2) 3gのジメチコンを15gのイソプロピルアルコールに加えた。この混合物を60℃に加熱してジメチコンをイソプロピルアルコールに溶解させ、表面処理剤を製造した。

【0060】(3) 上記工程(2)の表面処理剤を上記工程(1)の水性粒子に徐々に加えた。この混合物を1時間攪拌し、次いで1℃/minより速い速度で30℃以下に冷却した。

(4) 上記工程(3)の得られた材料を12時間以上放置し、濾過し、100～120℃の熱風により6時間以上かけて乾燥させた。その結果、ジメチコンで表面処理された粒子

が得られた。

【0061】比較例3

(1) 100gのタルクを粒子として、400gの精製水に加えた。次いでこの混合物を、温度を40℃に維持しつつ攪拌した。

(2) 3gのN-ラウロイル-L-リシンを20gの5%NaOH水溶液に加えた。この混合物を60℃で加熱してN-ラウロイル-L-リシンをNaOH水溶液に溶解させ、表面処理剤を製造した。

【0062】(3) 上記工程(2)の表面処理剤を上記工程(1)の水性粒子に徐々に加えた。さらにこの混合物に20gの10%HCl溶液を加えた。

(4) この混合物を1時間攪拌し、次いで1℃/minより速い速度で30℃以下に冷却した。

(5) 上記工程(3)の得られた材料を12時間以上放置し、濾過し、100～120℃の熱風により6時間以上かけて乾

燥させた。その結果、アミノ酸誘導体であるN-ラウロイル-L-リシンで表面処理された粒子が得られた。

【0063】比較例4

比較例3の工程(1)におけるN-ラウロイル-L-リシンの代わりにココイルグルタメートを用いることを除き比較例3と同様にして、アミノ酸誘導体であるココイルグルタメートで表面処理された粒子を製造した。

【0064】実験例1：ゼータ電位の測定

皮膚への電気的親和性を分析するため、中性条件及び皮膚と同様のpH=5.5の弱酸性条件においてELS-8000ゼータ電位計により、実施例16及び17並びに比較例1～4の各生成物のゼータ電位を測定した。この結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

サンプル	ゼータ電位 (mV)	
	pH=7	pH=5.5
実施例16	+15.36	+32.24
実施例17	+12.76	+27.92
比較例1	-24.70	-2.44
比較例2	-7.11	+11.23
比較例3	+26.80	+41.27
比較例4	+22.71	+38.91

【0066】表3に示す顔料表面のゼータ電位より明らかなように、比較例1のサンプル（すなわち表面処理されていない粒子）を除くすべてのサンプルの表面電荷は皮膚のpHにおいて正電荷であった。比較例1のサンプル（すなわち表面処理されていない粒子）及び比較例2のサンプル（すなわちシリコーン処理された粒子）は負の表面電荷を有していた。このことより、比較例1及び2の生成物は皮膚への親和性が低い。比較例3及び4で製造されたアミノ酸により表面処理された粒子は正の表面電荷を有していた。同様に、実施例16及び17の粒子も正の表面電荷を有していた。これらの結果は本発明の目的と一致する。

【0067】実験例2：ケラチンへの接着性についてのテスト

実施例16及び17並びに比較例1～4のサンプルをケラチン粒子と1：1の比で混合してサンプルを調製し、粒子の物理化学特性を測定するため、SeishinMT-1000

装置により皮膚の最外層であるケラチン層への接着を測定した。この測定は、所定の容積のサンプル粉末を所定の力で数回落下させて、サンプル粉末の減少した容積を測定することにより行った。測定した値はKitakawaの式

$$N/C = (1/ab) + (1/a)N$$

（上式中、Nは落下回数であり、Cは容積低下率であり、aは分散度を表す係数であり、1/bは接着係数である）により係数a及び1/bを計算するために用いた。

【0068】このように、サンプル単独の接着係数は粒子-粒子の接着を表し、サンプル-ケラチン混合物の接着係数は粒子-皮膚接着を表している。この結果を表4に示す。

【0069】

【表4】

サンプル	粒子-粒子 接着係数 (1/b)	サンプル-ケラチン 接着係数 (1/b)	粒子-皮膚 接着係数 (1/b)
実施例16	42.6	実施例16+ケラチン	67.5
実施例17	36.7	実施例17+ケラチン	48.1
比較例1	31.5	比較例1+ケラチン	29.6
比較例2	25.9	比較例2+ケラチン	32.1
比較例3	38.6	比較例3+ケラチン	54.6
比較例4	43.2	比較例4+ケラチン	47.9

【0070】表4に示す接着係数より明らかなように、実施例16及び17のサンプルは比較例1及び2のサンプルよりも粒子-粒子接着及び粒子-皮膚接着の両方において優れており、比較例3及び4のサンプルと同様であるかもしくは優れていた。このことは、本発明が実際の皮膚に対して優れた接着を与えることを示している。

【0071】実験例3：耐水性についてのテスト

実施例16及び17並びに比較例1～4のサンプルの耐水性の測定方法は以下の通りであった。100gのアセトンの水溶液を100mlのビーカーに加えた。このアセトンの組成を重量％で調整した。測定するサンプルを少量滴下して溶液の表面に薄い粒子層を形成し、Seishin IH-2000 水平パルス発振器によりパルスを加えた。ここでアセトンの量を1gずつ変えながら、1分間発振させてサンプルを溶液に滴下した際のアセトンの質量比を測定した。粒子が分散し始めた際のアセトンの水溶液の表面張力はこの粒子の臨界表面張力と考えられる。このように、アセトンの質量比はサンプルの耐水性を表す。このテストを各サンプルについて繰り返し5回行った。最も高い値及び最も低い値を無視し、3回のテストより得られた測定値を平均した。この結果を表5に示す。

【0072】

【表5】

サンプル	アセトンの質量比 (耐水性)
実施例16	43%
実施例17	38%
比較例1	17%
比較例2	45%
比較例3	26%
比較例4	20%

【0073】表5に示すように、本発明のアミノ酸シリコンポリマーで表面処理されたタルク粒子（実施例16及び17）は、ジメチコンにより表面処理されたタルク粒子（比較例2）とは耐水性についてはあまり差はなかったが、表面処理されていないタルク粒子（比較例1）及びアミノ酸により表面処理された顔料粒子（比較例3及び4）よりも耐水性は著しく優れていた。

【0074】製造例1及び2、並びに比較製造例1～4：粉末ファンデーションの製造

実施例16及び17並びに比較例1～4の粒子を、表6に示す組成に従って粉末ファンデーションに加工した。

【0075】

【表6】

成分	A 1	A 2	B 1	B 2	B 3	B 4
1. 実施例16	~100	-	-	-	-	-
2. 実施例17	-	~100	-	-	-	-
3. 比較例 1	-	-	~100	-	-	-
4. 比較例 2	-	-	-	~100	-	-
5. 比較例 3	-	-	-	-	~100	-
6. 比較例 4	-	-	-	-	-	~100
7. ナイロン	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
8. スターチ	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
9. 二酸化チタン	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
10. 酸化鉄顔料	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0	3.0
11. マイカ	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0	25.0
12. スクアレン	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
13. ジメチコン	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8	0.8
14. 防腐剤	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
15. 香料	微量	微量	微量	微量	微量	微量

Note) A 1 : 製造例 1

A 2 : 製造例 2

B 1 : 比較製造例 1

B 2 : 比較製造例 2

B 3 : 比較製造例 3

B 4 : 比較製造例 4

【0076】(1) 成分1~11はハンマータイプ粉末器で1回粉末化した。

(2) 上記工程(1)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(3) 成分12~15を工程(2)の得られた材料と混合し、加熱した。

(4) 工程(3)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(5) 工程(4)の得られた材料をハンマータイプ粉末器で2回粉末化した。

【0077】実験例4：使用性についての官能テスト

製造例1及び2並びに比較製造例1~4で製造した粉末ファンデーションについて、接着性、耐水性、耐久性及び使用感覚を測定した。測定法において、20代前半から40代半ばの50人のパネルが粉末ファンデーションを1か月間使用し、この粉末ファンデーションの接着性、耐水性、耐久性及び使用感覚を5つのレベル評価した。この結果を平均し、表7に示す。

【0078】

【表7】

	A 1	A 2	B 1	B 2	B 3	B 4
接着性	4.8	4.7	4.0	3.6	4.5	4.8
耐水性	4.5	4.6	3.4	4.7	3.9	3.6
耐久性	5.0	4.9	3.8	4.3	4.0	3.8
使用感	4.8	4.7	4.4	4.6	4.1	3.9
評価基準	1 2 3 4 5 最低 最高					

Note) A 1 : 製造例 1

A 2 : 製造例 2

B 1 : 比較製造例 1

B 2 : 比較製造例 2

B 3 : 比較製造例 3

B 4 : 比較製造例 4

【0079】表7に示すように、実施例16及び17の粒子を用いて製造した製造例1及び2の粉末ファンデーションは各テストにおいて、比較製造例1（すなわち非処理粒子を用いたもの）、比較製造例2（すなわちジメチコンで表面処理した粒子を用いたもの）並びに比較製造例3及び4（すなわちアミノ酸で表面処理した粒子を

用いたもの）と比較して、特に化粧品効果を向上させる点で優れていると評価された。

【0080】製造例3及び4：アイシャドーの製造  
表8に示す組成に従って実施例16及び17の顔料をアイシャドーに加工した。

【表8】

成分	製造例 3	製造例 4
1. 実施例16	～100	—
2. 実施例17	—	～100
3. セリサイト	10.0	10.0
4. マイカ	15.0	15.0
5. チタンマイカ	15.0	15.0
6. 酸化鉄顔料	30.0	30.0
7. Cetiol-A	1.3	1.3
8. Cosmol-222	1.0	1.0
9. 防腐剤	0.1	0.1
10. 香料	微量	微量

【0081】(1) 成分1～6はハンマータイプ粉末器で1回粉末化した。

(2) 上記工程(1)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(3) 成分7～10を工程(2)の得られた材料と混合し、加熱した。

(4) 工程(3)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(5) 工程(4)の得られた材料をハンマータイプ粉末器で

2回粉末化した。

(6) 工程(5)の得られた材料2gを直径3.4cm、深さ0.7cmの容器に加え、20kg/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮し、成形した。

【0082】製造例5及び6：フェイスパウダーの製造  
表9に示す組成に従って実施例16及び17の顔料をフェイスパウダーに加工した。

【表9】

成分	製造例5	製造例6
1. 実施例16	~100	—
2. 実施例17	—	~100
3. セリサイト	17.0	17.0
4. スターチ	15.0	15.0
5. シリカ	11.0	11.0
6. 酸化鉄顔料	3.0	3.0
7. Cetiol-A	0.2	0.2
8. フェニルジメチコン	0.3	0.3
9. 防錆剤	0.1	0.1
10. 香料	微量	微量

【0083】(1) 成分1~6はハンマータイプ粉末器で1回粉末化した。

(2) 上記工程(1)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(3) 成分7~10を工程(2)の得られた材料と混合し、加熱した。

(4) 工程(3)の得られた材料を高速ミキサーにおいて5分間激しく混合した。

(5) 工程(4)の得られた材料をハンマータイプ粉末器で2回粉末化した。

【0084】上記のように、有機合成法によりアミノ酸を官能性シリコンポリマーと反応させることによって製造されたアミノ酸シリコンポリマーにより最大3%まで表面処理された粒子はシリコン処理された顔料に特有の耐水性及び使用性を有しており、正の表面電荷を与え、それにより皮膚に対して優れた接着性及び耐久性を与える。これらの特性のため、本発明の表面処理された粒子を含む化粧品は、従来の表面処理された粒子を含む化粧品よりも優れた化粧品効果を示す。

フロントページの続き

(72)発明者 チョイ ヨン ジン  
大韓民国, キュンキード, ヨンギン—シ,  
キフン—ウプ, クガルーリ, ハンスン2チ  
ャ—アパートメント, 201—206

(72)発明者 キム キル ジョ—ン  
大韓民国, ソウル, ソンパーク, マチョン  
2—ドン, 84—6

(72)発明者 キム ヨウン チュル  
大韓民国, チュンチョンブク—ド, ジェチ  
ョン—シ, ゴミュン—ドン, 14—2

Fターム(参考) 4C083 AB172 AB232 AB242 AB432  
AC022 AC352 AC372 AD072  
AD152 AD161 AD242 BB25  
CC01 CC12 CC14 EE07 FF01  
4J035 BA02 CA05U CA09M CA10M  
CA19M FB01 FB02 FB03  
LA03 LA07 LB14